



TITLE:

磁性半導体中の伝導電子状態-fスピ ン相関の効果

AUTHOR(S):

高橋, 正雄

CITATION:

高橋, 正雄. 磁性半導体中の伝導電子状態-fスピ
ン相関の効果. 物性研究
1998, 70(1): 26-35

ISSUE DATE:

1998-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96337>

RIGHT:

磁性半導体中の伝導電子状態 — f スピン相関の効果 —

神奈川工科大学 高橋 正雄*

(1998 年 2 月 18 日受理)

1 はじめに

磁性半導体の伝導電子状態は、通常 s - f モデルとよばれる次のハミルトニアンで記述される^{1,2)}。

$$H = \sum_{k\mu} \epsilon_k a_{k\mu}^\dagger a_{k\mu} - I \sum_{m\mu\nu} a_{m\mu}^\dagger \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{S}_m a_{m\nu} \quad (1)$$

この式の第1項は、 s 電子の運動エネルギーを表し、第2項は s 電子と f スピンとの間の s - f 交換相互作用を表す。全体のハミルトニアン H_t にはこの他に磁性半導体の磁性秩序を形成する f スピン間の交換相互作用 H_f (ハイゼンベルク型) が加わる。その結果、

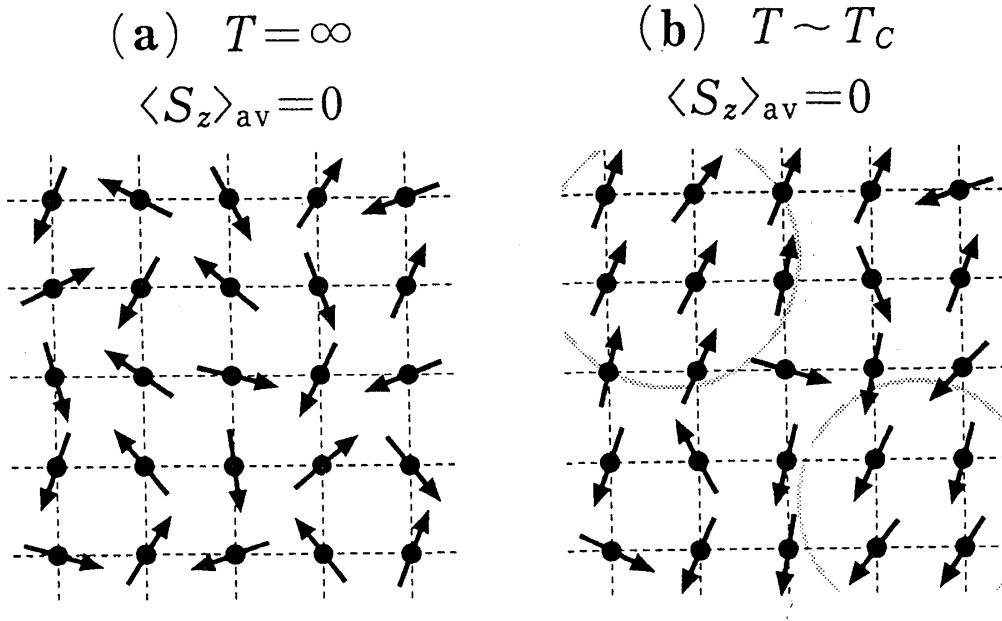
$$H_t = H + H_f \quad (2)$$

$$H_f = - \sum_{mn} J_{mn} \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n - g\mu_B H_z \sum_m S_{mz} \quad (3)$$

と表される。 H_z は f スピン系にかけられた外部磁場を表す。 s 電子スピンへの磁場の影響 (ゼーマン効果) は非常に小さく通常の場合無視できる。 f スピンは各サイトごとに配置されているが、その向きは熱的に揺らいでいる。そのため、一般に f スピン系は母体のイオン結晶と同じ並進対称性を持ってはいない。

私達はこれまで、強磁性半導体の s - f モデルに対して単一サイト近似の適用が有効であることを示してきた³⁾。最初に t 行列を使ったコヒーレント・ポテンシャル近似 (CPA) を定式化し、状態密度を求め⁴⁾、次に photo-ESP と field-ESP の違いを放出電子のもつエネルギーの違いだと仮定して、ESP の温度、磁場、エネルギー依存性を説明した⁵⁾。更に、バンドの底のエネルギーの温度変化に基づいて、EuO、EuS で観測される赤方偏移を説明し、エネルギー・シフト幅の違いは (IS/W) の高次 (多重散乱) の効果であるこ

*E-mail: taka@gen.kanagawa-it.ac.jp


 図 1: 強磁性半導体での f スピン系の向き ($T \geq T_C$)

とを指摘した^{3,6)}。その上、Velicky 理論を適用して、Gd をドーブした EuO や EuS などの縮退磁性半導体の電気抵抗の振る舞いを説明した⁷⁾。

しかし、単一サイト近似によって説明されない重要な実験結果があることもまた事実である。強磁性半導体で観測される光吸収端の赤方偏移はキュリー温度 T_C よりも高い温度から始まっている⁸⁾。これは、伝導電子のバンド端が T_C 以上で一定ではなく、高温の状態から T_C に近づくにつれ既に低下していることを示唆している。また、Gd をドーブした EuO⁹⁾、EuS¹⁰⁾ の電気抵抗も T_C 近傍で異常なピークを示す。単一サイト近似によれば、 T_C 以上の常磁性温度領域では電子状態は一定だから、これらの現象は説明できない。これは、本稿でこれから扱おうとしている f スピン系の短距離秩序が s 電子に及ぼす効果であると考えられる。図 1 に示すように、強磁性半導体では、 $T = \infty$ では f スピンの向きはランダムであるが、温度が T_C 近くなると常磁性温度 $T \geq T_C$ であっても局所的に f スピン系が揃う短距離秩序が実現する。このとき、 f スピンの熱平均値は零 ($\langle S_z \rangle_{av} = 0$) であっても、スピン対相関は一般に零ではない ($\langle \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n \rangle_{av} \neq 0$)。 $T \geq T_C$ での分子場近似の帯磁率から導かれたスピン対相関は 2 つのスピン間距離 R の関数として

$$\langle \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n \rangle_{av} \propto \frac{e^{-\kappa R}}{R} \quad (4)$$

と表される¹¹⁾。ここで κ^{-1} は相関距離 (相関が効く有効距離) であり、 $T = T_C$ で $\kappa^{-1} \rightarrow \infty$ となる。つまり、 T_C 近傍で f スピンの向きは完全にランダムではなく、局所的に揃う傾向にあり、特に $T = T_C$ では遠くにまで及ぶ。スピンの和則をみたすように係数を取ったスピン対相関関数は次のようになる。

$$\sum_n \langle \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n \rangle_{\text{av}} e^{ik(m-n)} = C(\epsilon) \frac{(\epsilon+1)S(S+1)}{\epsilon + A(k/q_D)^2} \quad (5)$$

ここでは温度を $\epsilon = (T - T_C)/T_C$ で表す。 $\epsilon = 0$ のとき、(5) 式の右辺は $k = 0$ で発散する。この発散は $T = T_C$ での帯磁率の発散に起因する。 A は結晶構造によって異なる定数で fcc では $A = \pi(\pi/3)^{1/3}$ を取る。 $C(\epsilon)$ は、スピンに関する和法則

$$\sum_k \sum_m \langle \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n \rangle_{\text{av}} e^{ik(m-n)} = NS(S+1) \quad (6)$$

を満たすように定めた係数で、ほぼ1の値を取り、具体形は温度の関数として

$$C(\epsilon) = \frac{A}{3(\epsilon+1)(1 - \sqrt{\frac{\epsilon}{A}} \arctan \sqrt{\frac{A}{\epsilon}})} \quad (7)$$

で与えられる。

本稿の目的は単一サイト近似で扱われなかった s 電子に及ぼす f スピン系の短距離秩序の効果を明らかにすることにある。

2 基本的な考え方

2.1 多重散乱理論

s - f モデルに多重散乱理論¹²⁾を適用しようとするとき、常磁性温度領域に限定すれば、扱いは非常に簡単になる^{4,13,14)}。コヒーレント・ポテンシャルが上向きスピン電子に対しても下向きスピン電子に対しても同じになるからである ($\Sigma = \Sigma_\uparrow = \Sigma_\downarrow$)。 s 電子が、(Σ で記述される) 有効媒質中を運動するときのハミルトニアン K は

$$K = \sum_{k\mu} (\epsilon_k + \Sigma) a_{k\mu}^\dagger a_{k\mu} \quad (8)$$

と表される。 K に対するグリーン関数は、

$$P(\omega) = \frac{1}{\omega - K} \quad (9)$$

と定義される。 K も P も、もとの結晶と同じ並進対称性を持ち、 f スピン演算を含んでいない。ここで1粒子グリーン関数 G を

$$G(\omega) = \frac{1}{\omega - H} \quad (10)$$

と定義すると、 G は P と摂動ポテンシャル V :

$$V = \sum_m v_m \quad (11)$$

$$v_m = \sum_{\mu\nu} a_{m\mu}^\dagger (-I\sigma \cdot \mathbf{S}_m - \Sigma \delta_{\mu\nu}) a_{m\nu} \quad (12)$$

を使って展開できる。 G は f スピン系の熱的揺らぎの項を含んでいる。そのため、 f スピン系の熱平均を取るときには、同じサイトでの散乱と違うサイトでの散乱を区別する必要がある。そこで、同じサイトでの多重散乱（繰り返し散乱）をまとめて、

$$t_m = v_m [1 - P v_m]^{-1} \quad (13)$$

と定義される t 行列（通常 Slater-Koster の t 行列と呼ばれる）を導入する。 t 行列を使って、 G の熱平均 $G_{av} = \langle G \rangle_{av}$ は次のように表される。

$$G_{av} = \langle G \rangle_{av} = P + P \langle T \rangle_{av} P \quad (14)$$

この式で f スピン系の熱的揺らぎの項はすべて

$$\begin{aligned} T = & \sum_m t_m + \sum_m t_m \sum_{n (\neq m)} P t_n \\ & + \sum_m t_m P \sum_{n (\neq m)} t_n P \sum_{l (\neq n)} t_l + \cdots \end{aligned} \quad (15)$$

に含まれている。

2.2 コヒーレント・ポテンシャル近似 (CPA)

ここで、(15) 式で異なるサイトの間の熱平均を独立に取ることにする。つまり、

$$\langle t_m P t_n \rangle_{av} \cong \langle t_m \rangle_{av} P \langle t_n \rangle_{av} \quad (n \neq m) \quad (16)$$

と仮定する。さらに、

$$\langle t_m \rangle_{av} = 0 \quad (m \text{ は任意の格子点}) \quad (17)$$

を満たすように Σ を決定すれば、(14)、(15) 式より近似的に

$$\langle T \rangle_{av} = 0 \quad (18)$$

$$\langle G \rangle_{av} = P \quad (19)$$

が得られる。これがコヒーレント・ポテンシャル近似 (CPA) で、(16) 式で示したように f スピン系の熱平均を各サイトごとに独立にとるため、単一サイト近似とも呼ばれる。単一サイト近似 (CPA) を s - f モデルに適用することが有効であることは既に述べた。

2.3 t 行列を使った非 self-consistent な方法

単一サイト近似 (CPA) では、残念ながら、本稿で扱おうとしている f スピン間相関による s 電子の散乱は取り込むことができない。そこで、 f スピン対相関の効果を取り込むために、(15) 式の T を次のように書き直す。

$$T = \sum_m t_m + \sum_m \sum_{n (\neq m)} t_m P v_n + \sum_m \sum_{n (\neq m)} t_m P v_n P \times T \quad (20)$$

(20) 式は、厳密な表現である。次に、 T の熱平均を取る際に、切断近似を使って

$$\begin{aligned} \langle T \rangle_{av} &= \sum_m \langle t_m \rangle_{av} + \sum_m \sum_{n (\neq m)} \langle t_m P v_n \rangle_{av} \\ &\quad + \sum_m \sum_{n (\neq m)} \langle t_m P v_n \rangle_{av} P \times \langle T \rangle_{av} \end{aligned} \quad (21)$$

と取ることとする。(21) 式から得られた $\langle T \rangle_{av}$ を (14) 式に代入すれば、 $G_{av} = \langle G \rangle_{av}$ を求めることができ、状態密度などの物理量が計算される。

この段階では P に出てくる Σ の決め方は任意である。ところで、私達は既に f スピン系の向きがランダムであるときには CPA が有効であることを知っている。そこで、 Σ を (17) 式を満たすように決定することにする。そうすると、 f スピン間の相関がないときには、(21) 式より $\langle T \rangle_{av} = 0$ が示され、 G_{av} は CPA の P に等しくなる。温度 T が T_c 近くにまで下がって f スピン間に短距離秩序が発展すると、 G_{av} は常磁性温度領域であっても P から離れていく。

2.4 総自己エネルギー Σ_t についての考察

f スピン系についての熱平均を取った後では、結晶の対称性がすべて回復されるので、 G_{av} も $\langle T \rangle_{av}$ ももとの結晶の並進対称性を持つことになり、ブロッホ表示で対角的になる。そこで、

$$G_{av}(k) = \langle k | G_{av} | k \rangle = \left\langle k \left| \frac{1}{\omega - H_s - \Sigma_t} \right| k \right\rangle \quad (22)$$

$$= \frac{1}{\omega - \varepsilon_k - \Sigma_t(k)} \quad (23)$$

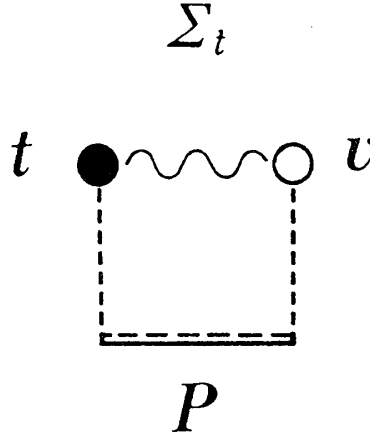


図 2: ダイアグラムによる表現

で総自己エネルギー Σ_t を定義すれば、これもまたプロッホ表示で対角的である。CPA 条件 $\langle t_m \rangle_{av} = 0$ を使って整理すれば ($\Sigma = \Sigma_{CPA}$),

$$\Sigma_t(k) = \langle k | \Sigma_t | k \rangle_{av} \quad (24)$$

$$= \Sigma + \sum_m \sum_{n \neq m} \langle k | t_m P v_n | k \rangle_{av} \quad (25)$$

$$= \sum_m \sum_n \langle k | t_m P v_n | k \rangle_{av} \quad (26)$$

$$= \frac{1}{1 + F(\Sigma - I)} \left(\frac{I}{N} \right)^2 \sum_q \frac{1}{\omega - \epsilon_q - \Sigma} \sum_m \sum_n \langle S_m \cdot S_n \rangle_{av} e^{i(k-q)(m-n)} \quad (27)$$

となる¹⁵⁻¹⁷⁾。図 2 にダイアグラムを使って、近似の物理的意味を示す。相関のある 2 つのサイトでの散乱を考えると、中間状態のグリーン関数として、CPA で定めた (ランダムな f スピン系に対する) P を使っているのが (21) 式の近似の特徴である。スピン対相関関数 ((5) 式) を使って具体的に式を表せば、 $x = k/q_D$ に対して

$$\begin{aligned} \frac{\Sigma_t(x)}{W} &= \frac{1}{[1 + F(IS + \Sigma)][1 - F(I(S + 1) - \Sigma)]} \left(\frac{IS}{W} \right)^2 \left(1 + \frac{1}{S} \right) C(\epsilon)(\epsilon + 1) \\ &\quad \times \frac{3}{4Ax} \int_0^1 dy \frac{y}{\left(\frac{\omega - \Sigma}{W} \right) - y^2} \ln \left| \frac{\epsilon + A(x + y)^2}{\epsilon + A(x - y)^2} \right| \end{aligned} \quad (28)$$

と表せる。(28) 式中で被積分関数は、 $\epsilon = 0$ のとき $x = y$ で発散するが、数値計算の際にその発散は取り除くことができる¹⁶⁾。

3 数値計算の結果と考察

3.1 状態密度

図3に、 t 行列を使った非 self-consistent な方法により計算された状態密度の温度変化を示す。ただし ($IS = 0$ の) モデル・バンドとして、 $k \leq q_D$ に対して $\varepsilon_k = W(k/q_D)^2$ を仮定した。状態の数の総和は、すべての計算結果において一定に保たれている。

$$\int_{-\infty}^{\infty} D(\omega) d\omega = 1 \quad (29)$$

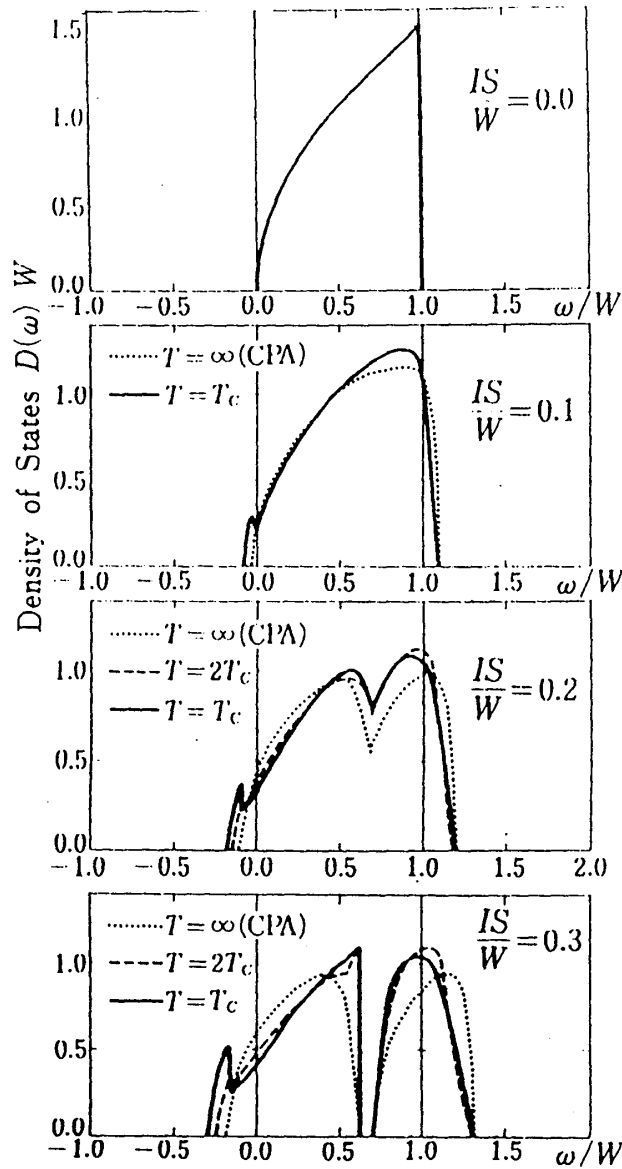


図 3: 状態密度の温度変化 (a) $IS/W = 0.0$ (b) $IS/W = 0.1$ (c) $IS/W = 0.2$ (d) $IS/W = 0.3$

3.2 バンドの底の状態密度

図4に、バンドの底近くの状態密度を拡大して示す。点線は CPA ($T = \infty$) で、温度が $T = 2T_C, 1.1T_C, T_C$ とキュリー温度 T_C に近づく様子を表している。バンドの底に出現した小さなピークは、キュリー温度に近づくにしたがって急速に発達し、同時にバンドの底のエネルギーは下がる。ただし今回の理論では、 Σ_{CPA} が実数のエネルギー領域では総自己エネルギー Σ_i もまた実数となる ((27) 式または (28) 式を参照)。そのため、バンドの底にできる状態密度のピークは、グリーン関数の分母が零のところから生じている。つまり、(23) 式中で分母が零となる k で $\Sigma_R = \Sigma_i(k)$ を定義すると、状態密度は

$$D(\omega)W = -\frac{W}{\pi N} \text{Im} \sum_k \frac{1}{\omega - \varepsilon_k - \Sigma_R + i\delta} \quad (30)$$

$$= \begin{cases} \frac{3}{2} \sqrt{\frac{\omega - \Sigma_R}{W}}, & 0 < \frac{\omega - \Sigma_R}{W} < 1 \text{ のとき} \\ 0, & \text{その他} \end{cases} \quad (31)$$

で計算される。このことから、バンドの底にできる状態密度の裾の形が、もとのモデル・バンドを反映していて、ピークは CPA のバンドの底と一致することがわかる。このピークが、 f スピン系の短距離秩序によってもたらされるものであることは、いうまでもない (後の議論を参照のこと)。

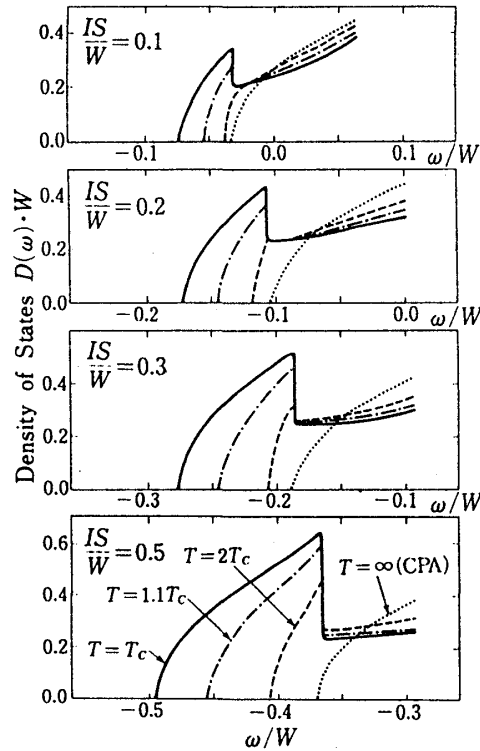


図 4: バンドの底の状態密度

3.3 バンドの底のエネルギー

図5に、 $T = \infty$ と $T = T_c$ でバンドの底のエネルギーを IS/W の関数として示す。今回の理論 (t 行列を使った非 self-consistent な方法) は図中で present study として表され、previous study と記された前回の理論 (自己エネルギーに交換相互作用の2次まで取り込んだ self-consistent な方法) と対比させてある。今回の理論では $T = \infty$ で CPA に一致し、 $T = T_c$ でも IS/W の値の広い範囲で合理的な結果が得られた。(前回の理論では、 IS/W が大きいときでも副バンドに分裂しない。 $T = T_c$ でバンドの底のエネルギーの低下が IS を越えるなどの不合理な結果に陥っていた)。

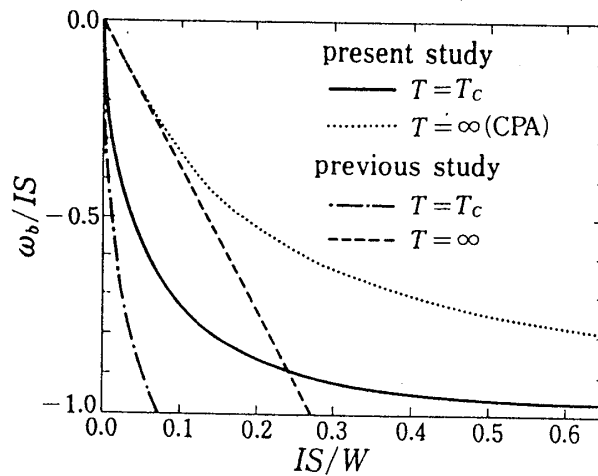


図5: IS/W の関数としてのバンドの底のエネルギー

4 まとめ

キュリー温度近くで f スピン系の短距離秩序が生じると、結晶中を運動する s 電子は f スピン系が揃った領域で長い時間過ごす状態の方が結晶全体に等しく広がった状態よりも低いエネルギーを持つようになる。この状態は s - f 交換相互作用によって s 電子が局在化するという点で、磁気ポーラロンの性格を持つ。ただし、磁気ポーラロンでは s 電子が自ら周りの f スピンを揃えるのに比して、今回の理論では s 電子が f スピン系に及ぼす影響は最初から無視して、自発的に生じた f スピン系の短距離秩序の領域に s 電子が準局在している。今回計算されたバンドの裾の振る舞いが f スピン系の短距離秩序を反映したものであることは間違いない。ただし、取り扱いが self-consistent でないこともあって、バンドの底にできる小さなピークの物理的意味が今一つはっきりしない。 f スピン系の短距離秩序による電気抵抗の計算は今後の課題として残っている。

本稿は 1998 年 2 月 4 日 (水) 筑波大学物理コロキウムで著者が発表した内容の一部をまとめたものです。関係者各位に感謝の意を表します。

参考文献

- [1] A. Mauger and C. Godart: Phys. Rep. **141** (1986) 51.
- [2] P. Wachter: in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1979), p. 507.
- [3] 高橋正雄: 固体物理 **32** No. 12 (1997) 983.
- [4] M. Takahashi and K. Mitsui: Phys. Rev. B **54**, (1996) 11298.
- [5] M. Takahashi: Phys. Rev. B **56** (1997) 7389.
- [6] M. Takahashi: Phys. Rev. B **55** (1997) 6950.
- [7] M. Takahashi and K. Mitsui: J. Magn. Magn. Mater. **182** (1998) 329.
- [8] J. Schoenes and P. Wachter: Phys. Rev. B **9** (1974) 3097.
- [9] von Molnar and M. W. Shafer: J. Appl. Phys. **41** (1970) 1093.
- [10] von Molnar and T. Kasuya: Phys. Rev. Lett. **23** (1968) 1757;
von Molnar: IBM J. Res. Develop. **14** (1970) 1093.
- [11] 例えば、芳田圭: 磁性 (岩波書店) p.105.
- [12] 米沢富美子: 物性 I (第 2 版、岩波書店 1978 年) p.407.
- [13] A. Rangette, A. Yanase and J. Kübler: Solid State Commun. **12** (1973) 171.
- [14] K. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn. **36** (1974) 32.
- [15] 高橋・三井・梅原: 神奈川工科大学研究報告 B **17** (1993) pp. 219-238 ; 同 **17** (1993) pp. 239-252 ; 同 **19** (1995) pp. 233-242.
- [16] M. Takahashi, K. Mitsui and M. Umehara: Phys. Rev. B **48** (1993) 17053;
Phys. Rev. B **50** (1994) 17759(E).
- [17] M. Takahashi, K. Mitsui and M. Umehara: Phys. Rev. B **52** (1995) 16313.